PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2002-096376

(43)Date of publication of application: 02.04.2002

(21)Application number: 2000-291857 (71)Applicant: IDEMITSU PETROCHEM

CO LTD

(22) Date of filing:

26.09.2000

(72)Inventor: TAKIMOTO MASAMI

(54) METHOD FOR PRODUCING BLOW-MOLDED ARTICLE WITH PATTERN

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a blow-molded article having a grain tone, etc., which can easily cope with an inexpensive apparatus, the change in shape of a resin and a molding, the change of a pattern, etc.

SOLUTION: In the production of the blow-molded article with a pattern with the use of a molding raw material containing a molding base resin and a coloring agent master batch, flow resistance or deformation is given to the molten resin after a molding die 7 formed from a die 6 and a core 5. As the coloring agent master batch, a thermoplastic elastomer (1) the Vicat softening point of which is higher than the melting point or flow beginning temperature of the molding base resin, (2) the melting point or flow beginning temperature of which is higher by at least 20°C than the melting point or flow beginning temperature of the molding base resin, and in which (3) MFR of the elastomer/ MFR of the molding base resin is at least 5.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号 特開2002-96376 (P2002-96376A)

(43)公開日 平成14年4月2日(2002.4.2)

(51) Int.Cl.7		識別記号	FI			Ť	-7]-ド(参考)
B 2 9 C	49/42		B 2 9	C 49/42			4F070
	49/04			49/04			4F071
	49/22			49/22			4 F 2 O 8
	49/78			49/78			4J002
C08J	3/22	CES	C 0 8	3 J 3/22		CES	
			審査請求 未請求	請求項の数11	OL	(全 12 頁)	最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-291857(P2000-291857)
(22)出顧日 平成12年9月26日(2000.9.26)

(71)出額人 000183657 出光石油化学株式会社

東京都墨田区横綱一丁目6番1号

(72)発明者 瀧本 正己 千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(74) 代理人 100089185

弁理士 片岡 誠

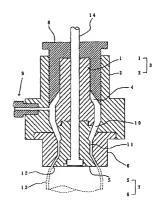
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 模様付プロー成形品の製造方法

(57)【要約】

【課題】 すぐれた木目調などを有するブロー成形品を、安価な設備、樹脂や成形品の形状変更、模様の変更などに容易に対応できる製造方法の提供。

【解決手段】 成形ベース樹脂と着色剤マスターバッチを含む成形成料料を用いた、軟様付プロー成形品の製造において、ダイス6とコア5により形成をれる成形ダイス 7以降の溶離樹脂に流動抵抗もしくは変形を付与する製造方法。着色剤マスターバッチとして、Φビカット軟化の砂路ペース樹脂の酸点または流動開始温度よりも高い、金融点または流動開始温度よりも20以上高い、砂熱可塑性エラストマーのMFR/成形ベース樹脂のMFRが5以上である熱可塑性エラストマーを用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項2】 成形ベース樹脂(A)と着色剤マスター バッチ(B)を含む成形原材料を環状の樹脂流路を有す な成形ダイスから溶験押出して得たパリソンを金型で挟 持して気体を吹き込み模様付プロー成形品を製造する方 法において、ダイスとコアにより形成される成形ダイス 内の樹脂流路の溶験樹脂に抵抗を付与する模様付プロー 成形系の刺激方法:

【請求項3】 着色剤マスターパツチ(B)が、下記の 熱可塑性エラストマーを含有する請求項2記載の模様付 プロー成形品の製造方法。

○ビカット軟化点が成形ベース樹脂(A)の融点または流動開始温度よりも高い、

②融点または流動開始温度が成形ベース樹脂(A)の融 点または溶融流動開始温度よりも20℃以上高い、

③熱可塑性エラストマーのメルトフローレート(MFR) (成形ペース樹脂のメルトフローレート(MFR) (成形ペース樹脂の測定条件での測定)が5以上である。

【請求項4】 ダイスとコアにより形成される樹脂流路 の溶融樹脂に絞り抵抗を付与して押出す請求項2または 3記載の模様付プロー成形品の製造方法。

【請求項5】 ダイス及び/又はコアの溶酸樹脂流路の 少なくとも一部に、凹凸状の山、溝、螺旋、樟歯状、独 立した突起から選ばれた少なくとも一種以上の抵抗部を 設けて溶酸樹脂に抵抗を付与する請求項2~4のいずれ かに配載の機程付ブロー亜彩品の製造方法。

【請求項6】 ダイス及び/又はコアの溶験樹脂流路の 表面の少なくとも一部に、メッキ加工、粗面加工、樹脂 加工および途布加工から湿ばれた少なくとも一種以上の 表面加工が能されてなる請求項2~5のいずれかに記載 の模様付ブロー成形品の製造方法。

【請求項7】 コアネックの環状形状とダイリップ部の 環状形状を非相似形に形成してなる請求項2~6のいず れかに記載の模様付ブロー成形品の製造方法。

【請求項9】 請求項3記載の着色剤マスターバツチ (B)を用いる請求項8記載の模様付ブロー成形品の製造方法。

【請求項10】 成形ベース樹脂(A)と着色剤マスターバッチ(B)を含む成形原材料を環状の樹脂流器を有って成形ダイから溶散押出して得たパリンを金型で挟持して気体を吹き込み根操付ブロー成形品を製造する方法において、パリンンを金型で挟持する前に、パリソンを変形させた後または変形させながら金型で挟持する模様付ブロー成形品の製造方法。

【請求項11】 請求項3記載の着色剤マスターバッチ (B)を用いる請求項10記載の模様付ブロー成形品の 製造方法.

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、木目調などの模様 外観を有するプロー成形品を製造する方法に関し、特 に、特定の着色剤マスターバッチを含む成形原材料を用 いて、木目調などの模様を成形品に形成するプロー成形 品の製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】近年、木目調や大理石調等の外観を有す 多室内調度品等の製品が普及しており、特にこのような 製品として、木目模様や大理石模様を印刷したフィルム を貼り付けた製品が多数出回っている。これらの模様 は、自然物を模して人工的に作られたものでありなが ら、抽象的でかつ自然虚があることから、「癒し」効策 のある図柄としてブームとなっている。これらの模様を 印刷したフィルムを用いた製品以外に、射出成形法や押 出し成形法でも木目野や大理石調の外観を有する製品を 製造されるようになり、厚肉感のある製品を得るため に、ブロー成形法により製造することも検討され始めて いる。

【0003】木目調や大理石調などの外観を有するプロ一成形品の製造方法としては、たとえば、①特牌平8-21623 号公報には、相対的に低融点の無可塑性樹脂(A)と、樹脂(A)とは異なった色相に幸色された相対的に高融点の熱可塑性樹脂(B)のトー組成物の少なくとも一種とのブレンドを、該ブレンド層を含むし、場下する方法であって、前記プレンドを相対的に高融点の熱可塑性樹脂(A)の酸点以上でしかも相対的に高融点の熱可塑性樹脂(B)の酸点以上でしかも相対的に高融点の熱可塑性樹脂(B)の酸点以上でしかも相対的に高融点の熱可塑性樹脂(B)の酸点以上でしかも相対的に高融点の熱可塑性樹脂(B)の酸点が異ながある。

【0004】また、②特開平11-99557号公報には、成形品の主体となる主体樹脂(A)と、成形品に模様を発現させる下記の模様形成材(B)とから成る成形

材料、機構形成材(B)は、主体樹脂(A)の自重による重れ時間が10秒となる温度下に於いて、(A)と(B)の溶解熱度差が100~10000cP(センチポイズ)の範囲にあり、(A)と(B)のソルビリティパラメータ(SP値)の差が0.2~4.0の範囲にある樹脂を用いる成形料料が概要されている。

【0005】しかし、これらの、融点、溶験粘度の異な ・ 樹脂を用いる方法では、木目調などの模様を形成でき る溶融条件や樹脂の選択、温度管理が難しく、再現性よ く安定した模様を形成することが困難である場合が多

【0006】このため、新しい製造方法として、②特別 押9-136348号公報には、PVCレジンの発泡又 は非発泡剤人コンパウンドにカラーマスターバッチを混 入した溶離原料の面をサーキュラーダイ内のピンにより 乱流を発生させ、木目を形成させる製造方法が開示され ている。

【0007】また、この方法の改良として、②特開平1 1-48321号公報には、多層プロー成形ダイスとし 、外層流路が内層流路に合流する箇所に外層掛胎流入 制限手段を、円周方向一部もしくは円周方向全周に、梅 借状遮断リング、または堰板、突起を一定間隔で間欠的 に設けたダム状遮断リングで形成された多層ダイスを用 いることが開示されている。

【0008】すなわち、前記の、②、②の方法は、いずれも、プロー成形用クロスヘッド本体内において、複数の成形原料からなる溶離樹脂の行れた乱すことによって、木目などの模様発現を促進し、すぐた木目模様のあるブロー成形品を製造しようとするものである。

【0009】しかしながら、これらの複数の溶釉樹脂の押し出し流動を乱すための手限は、いずれにおいても、 プロー成形用プロスヘッドにおけるマンドレルとリング ダイスとの溶釉樹脂流路の流れを制御するものである。 また、②では、特に多層成形用ダイスを用いることを必 個とするものでかる。

【0010】プロー成形装置において、プロー成形用クロスヘッドは、押出成形機のシリングの端部とアプリー全介して接続されるプロー成形機の基本を構成するものである。したがって、このプロー成形用クロスヘッド本体内にピンや遮断リングなどを装備することは、成形機自体を大目調などの模様形成用専用成形機とすることを管轄する。

【0011】すなわち、この部分の内ビンや遮断リング の取り替えは、構成部品や取り替え時間等から非常に困 整であると言える。したがって、原料樹脂の突更、成形 品の形状、サイズなどの変更に対して、ビンや遮断リン グの最適化などの検討が実質的にできなくなる問題点が 考えられる。また、この部分の溶験樹脂に滞留部が発生 し易く、樹脂の分解などにより成形品の品質が低下する 恐れも考えられる。したがって、一般のプロー成形品の 製造と兼用することには問題があり、この点からも専用 機とならざるをえないものと考えられる。

[0012]

【発明が解決しようとする課題】木目調などの模様を有 する成形品をプロー成形方法で製造する方法において、 木目調などの複様発現を効率良く、安定して行うと共 に、設備費が安価であり、樹脂や成形品の形状変更、模 様の変更などに容易に対応できる模様付プロー成形品の 製造方法を推することにある。

[0013]

【課題を解決するための手段】本発明者は、プロー成形 方法によって木目調などの模様を有する成形品を得るた めた、着色利マスターバッチ、木目調を発見させるため の成形ベース樹脂、成形条件などについて鋭意検討し た。その結果、着色剤マスターバッチを含む成形原材 料、特に、特定の関係を有する着色剤マスターバッチ が、物が、対象が がある。 別り替え容易なダイスとコアとで形成されるだれ が、別り替え容易なダイスとコアとで形成される溶融樹 間流路における流動状態の制御や押し出されたパリソン を変形制御することにより、パリエーションが多く、安 定した着色模様外観を持ったプロー成形品が得られるこ とを見いだした。本発明は、かかる知見に基づいて完成 なるに到ったものである。

【0014】すなわち、本発明は、

- (1) 成形ベース樹脂(A)と着色剤マスターバッチ (B)を含む成形原材料を環状の間流路を有する成形 ゲイスから溶離押出して視たパリソンを金型で挟持して 気体を吹き込み模様付ブロー成形品を製造する方法にお いて、ゲイスとコアにより形成される成形ダイス以降の 溶融樹脂に流動抵抗もしくは変形を付与する模様付ブロ 一成形品の製造方法。
- (2) 成形ベース樹脂(A)と着色剤マスターバッチ (B)を含む成形原材料を現状の樹脂流路を有する成形 ダイスから溶験押出して得たパリンシを金型で挟持して 気体を吹き込み模様付プロー成形品を製造する方法にお いて、ダイスとコアにより形成される成形ダイス内の樹 脂流路の溶験樹脂に抵抗を付与する模様付プロー成形品 の製造方法。
- (3) 着色剤マスターバツチ(B)が、下記の熱可塑性エラストマーを含有する(2)記載の模様付ブロー成形品の製造方法。

⊕ビカット軟化点が成形ベース樹脂(A)の融点または 流動開始温度よりも高い。

②融点または流動開始温度が成形ベース樹脂(A)の融点または溶融流動開始温度よりも20℃以上高い、 ②熱可塑性エラストマーのメルトフローレート(MF)

- R) /成形ベース樹脂のメルトフローレート (MFR) (成形ベース樹脂の測定条件での測定) が5以上である。
- (4) ダイスとコアにより形成される樹脂流路の溶融

樹脂に絞り抵抗を付与して押出す(2)または(3)記 戯の模様付ブロー成形品の製造方法。

- (5) ダイス及び/又はコアの溶験樹脂流路の少なく とも一部に、凹凸状の山、清、螺旋、 梅歯状、独立した 突起から選ばれた少なくとも一種以上の抵抗部を設けて 溶融樹脂に抵抗を付与する(2)~(4)のいずれかに 記載の模様付ブロー成形品の製造方法。
- (6) ダイス及び/又はコアの溶酸樹脂流路の表面の 少なくとも一部に、メッキ加工、租面加工、樹脂加工お よび塗布加工から選ばれた少なくとも一種以上の表面加 工が施されてなる(2)~(5)のいずれかに記載の模 様付ブロー成形品の製造方法。
- (7) コアネックの環状形状とダイリップ部の環状形状を非相似形に形成してなる(2)~(6)のいずれかに貯敷の模様付ブロー成形品の製造方法。
- (8) 成形ベース機能(A)と着色剤マスターバッチ (B)を含む成形原材料を環状の樹脂流路を有する成形 ゲイから溶融押出して得たパリソンを金型で挟持して気 体を吹き込み模様付プロー成形品を製造する方法におい て、(A)と(B)を含む成形原材料を最外層として多 層押出し、最外層の押出速度をそれに接する層の押出速 度よりも遅くして押出す模様付プロー成形品の製造方 法.
- (9) (3)記載の着色剤マスターバッチ(B)を用いる(8)記載の模様付ブロー成形品の製造方法。
- (10) 成形ベース樹脂(A)と着色剤マスターバッチ(B)を含む成形原材料を現状の樹脂流路を有する成 形ダイから溶融押出して得たパリソンを金型で挟持して 気体を吹き込み模様付ブロー成形品を製造する方法において、パリソンを変型で挟持する前に、パリソンを変形させたがら金型で挟持する横横付ブロー成形品の製造方法。
- (11) (3) 記載の着色剤マスターバツチ(B)を 用いる(10)記載の模様付ブロー成形品の製造方法を 提供するものである。

[0015]

【発明の実施の形態】本発明の模様付プロー成形品の製造方法は、成形ペース樹脂(名)と着色剤マスターバッチ(B)を含む成形原材料を環状の樹脂流路を有する成形がイストの溶離類押出して得たパリソンを金型で挟持さいて気体を吹き込む模様付プロー成形品を製造する方法において、クロスヘッドの溶離樹脂の主として押出ゲイス以降の溶擬樹形を制御することによりすぐれた模様の表現したプロー成形品を得るものである。すなわち、ダイスとコアにより形成される成形ダイス以降の溶離樹脂に流気動抵抗もしくは変形を付与する模様付プロ一成形品の設置合方法である。具体的には、ダイスとコアにより形成される成形ダイス内の樹脂流路の溶離樹脂に抵抗を付与する方法あるいはパリソンを変更で挟持する前に、パリソンを変形させた後または変形させながら金型を挟持い

る方法である。

【0016】本発明の模様付ブロー成形品の製造方法は、単層は勿論、多層ブローにも適用でき、多層の場合には、当然ながの成形ペース樹脂(A)と参層列マスターバッチ(B)を含む成形原材料からなる層は最外層とされる。さらにこの場合には、最外層の押出速度を隣接する層の利用が譲渡より、第一なる原の様式は、はいませましい。

【0017】本発明の木目調などの模様付プロー成形品の製造方法は、プロー成形品の主要節を構成する成形ベース樹脂(A)と著色列マスターバッチ(B)からなる成形原材料を用いてプロー成形するものである。この着色剤マスターバッチ(B)は、模様発現のために、無機開料や有機調料などの着金利が配合されており、成形ベース樹脂(A)中に、不均一に筋状などに分散することによって成形品表面に木目間などの模様を発現するものである。

[0019] これらの成形ペース樹脂は必要に応じて、 熱可塑性樹脂の溶融特性、特に耐ドローダウン性の改良 のために複数の樹脂を配合したり、各種エラストマーな どの衝撃改良剤を配合したり、タルク、シリカ、ガラス 継継などの無機充填材、酸化防止剤、栗外線吸収剤、光 安配合することができる。

【0020】本発明で用いられる成形ペース樹脂(A) および着色剤マスターパッチ(B)の溶酸流動特性は、 結晶性樹脂の場合には酸点、非晶性樹脂の場合は流出開 始温度で特定することができ、成形ペース樹脂(A)と 着色剤マスターバッチ(B)の関係はこの酸点または流 出開始温度を表に関係づけられる。

【0021】すなわち、成形ベース樹脂(A)の溶酸流 動特性に基づいて、着色剤マスターバッチ(B)には、 下記の熱可塑性エラストマーを含有するものが好ましく 用いられる。なお、熱可塑性エラストマーも成形ベース 樹脂と同様に、結晶性熱可塑性エラストマー、非晶性熱 可塑性エラストマーがある。

【0022】すなわち、熱可塑性エラストマーは、 のビカット軟化点が成形ベース樹脂(A)の融点または 流動開始温度よりも高い、

②融点または流動開始温度が成形ペース樹脂(A)の融点または溶酸流動開始温度よりも20℃以上高い。 ②熱可塑性エラストマーのメルトフローレート(MFR)/成形ペース樹脂のメルトフローレート(MFR) (成形ペース樹脂の湯定条件での測定)が5以上であ

【0023】この着色剤マスターバッチには、模様発現の、特に木目模様に適する顔料が色合されている。この 着色剤マスターバッチ(以下、顔料マスターバッチと記載することがある。)は、前記特性を有する然可塑性エ ラストマーを含有する(他の熱可塑性樹脂を含む場合も ある。)キャリア樹脂としたことに特長があり、この様 な熱可塑性エラストマーを選定する理由について、以下 に述べる。

[00241の低触点ポリマー(ソフトセグメント) た 高融点ポリマー(ソードセグメント) が連続した構造で あため、両者の組み合わせによって機械特長び能点 調整などが可能である。これによって、顔料の分散制御 で重要なキャリア樹脂の温度パラメーターとなる軟化温 度、融点、流出開始温度等をプロー成形条件に合わせる ことができる。

[0025] のゴム的性質を持っ材料であるため、流れ 性が伴わない段階(ビカット軟化点を超え、酸点以下又 は流出開始施度以下の領域)であっても変形し易く、顔 料の溶け出しを抑えながらも、マスターバッチ自体を引 き伸ばしたり、適度に除くことができる。これによっ て、酸点や流出開始温度を超えるとマスターバッチの溶 け出し遅れがでないで高速溶液する。

【0026】 ②溶酸以後は大きく粘度を下げるため、流路の表層側に顔料を伴って押し出され易く、且つ流れに乗り易いので、顔料の流れ模様が現出され易い。

◎一旦溶験して引き伸ばされて薄く変形した熱可塑性エラストマーは、再度熱を加えると、容易に変形し、分裂してしまい、成形基材樹脂内に分散化してしまうため、バリ部等のリサイクル使用で色障害を起こさない。

【〇〇27】
の熱可塑性エラストマーのソフトセグメント部は樹脂全般に対して相溶性が高く、改質剤的に物性 に寄与する。これは、ピンチオフ強度、衝撃強度の低下 防止に寄与する移性である。

【0028】このような理由によって、従来の着色模様 を発現する顔料マスターバッチに比べて、プロー成形適 正が高い顔料マスターバッチに仕上げることが可能とな 。さらに、着色模様を現出する過程を詳しく説明す る。

【0029】熱可塑性エラストマーのビカット軟化点は、成形ベース樹脂の酸点よりも高いことを要する。これは、ホッパーに投入された成形ベース樹脂(A)と熱可塑性エラストマーをキャリア樹脂とする顔料マスターバッチ(B)は、可塑化シリンダー内を固体状態で輸送

される過程では大きな摩擦力や粉砕力で擦れ合って移動 するため、成形材料が触点または濱出開始温度を超えて 溶融するまでは充分な耐摩耗性と剛性を保持する固体特 性が必要となる。

[0030] 固体輸送部を過ぎると、徐々にシリンダー 内温度が上昇して熱可塑性エラストマーのごカット軟化 点を超え、熱可塑性エラストマーの弾性的な強度は低下 し始める。可塑化過程で、早期に熱可塑性エラストマー のごカット軟化点を超え過ぎると、可塑化スクリューで の混練力によって熱可塑性エラストマーを含む顔料マス ターバッチは細かく分裂して、顔和自体も放出される結 サレカス

【0031】成形材料の可塑化条件としては、ホッパー 下のヒーター設定温度を熱可塑性エラストマーのビカット 軟化点以下とし、それ以降の可塑化シリングー出口途 の温度を熱可塑性エラストマーのビカット軟化点から触 点又は流出開始温度までの温度範囲で徐々に上げていく ことが好ましい。

【0032】逆に言えば、顔料マスターバッチに含まれる熱可塑性エラストマーは、ホッパードのと一ター設定温度よりも高いビカット軟化点を有し、可塑化シリンダー出口温度よりも高い融点または流出開始温度を有する必要がある。成形材料や機械特性によってこの温度条件範囲は広いものとなるが、熱可塑性エラストマーは、前記で述べた如くに、これらの温度特性の調整が可能であるため、要求に応じて顔料マスターバッチを製造することが可能となる。なお、ビカット軟化点は、ASTMD1525に準拠して測定される。

【0033】また、ベース樹脂および熱可塑性エラストマーの溶け出し温度については、結晶性樹脂、出温度とし、非晶性樹脂、非晶性熱質を発生を発生を発生した。 非晶性樹脂、非晶性熱ないため、流出開始温度とする。一般に融点は、バーキン・エレマー社製のDSC7型示差を差差熱量分析計を用いて20℃/分の昇温速度で融解する温度以上まで昇温した後、一定時間保持し、20℃/分の速度で昇温して融解時の最大ビークを示す温度を融点として測定される。よた、流出開始温度は、一般には高化式フローテスターを用い環性とた近出開始温度を発はしてスプローテスターを用いて20℃/対では、1mm径・5mm長さのノズルを用い、0.05MPaの下、昇温速度:5℃/分の条件で昇温し、樹脂が微土は温度と測定する。

[0034] 更に、この溶汁出し温度を目安にしたが ら、ブロー成形機の可塑化・リングーの出口における熱 可塑性エラストマーの溶け出し具合や顔料マスターバッ チの変形具合で、可塑化状態の適否を判定することとな る。熱可塑性エラストマーの軽点又は流出開始温度は、 一般的なブローの可塑化温度プロファイルで見て、ベー 及開船の脱点または流出開始温度よりも20℃以上高い ことが好ましい。

【0035】本発明において、熱可塑性エラストマーの 融点又は流出開始温度が成形ペース樹脂の融点より高く ても、その温度差が20℃未満であると、明瞭な木目模 様や結線権が得られ難いという不都会が生する。

【0036】具体的な可塑化押出成形機先端部の設定温度、すなわち可塑化シリングー出口の樹脂の最も好ましい温度としては、顔料マスターバッチのキャリア樹脂として、結晶性熱可塑性エラストマーを用いる場合、(酸点-15)℃~(酸点-5℃)程度の温度である。

【0037】熱可塑性エラストマーのメルトフローレート(MFR)については、用いる成形ペース樹脂(A)について規定されるMFRの測定条件(例えば、ポリプロピレン:測定温度230℃、測定荷重:21.18N)に合わせて測定した熱可塑性エラストマーのMFRの成形ペース樹脂のMFRに対する比(熱可塑性エラステマーのMFR/成形ペース樹脂のMFR)が5以上であり、好ましくは10以上、特に好ましくは20以上であ

る。MFRは加上限は限度されるものではないが、必要 以上に大きいと、成形時にドローダウンが大きくなった りする。このMFR比が5未満であると、顔料が表に出 難かったり、伸び難くなるという不都合が生する。ま た、MFRはJIS K 7201に準拠して測定する ものである。

【0038】顔料マスターバッチにおけるキャリア樹脂 は、上記特性を有する熱可塑性エラストマーからなるも のであり、熱可塑性エラストマーとしては、ポリエステ ル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリウ レタン系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマー 等から選択される。

(70039) 例えば、成形ベース樹脂(A)がポリプロ ピレンやポリエチレンなどのポリオレフィン系樹脂の場 合、PBT(ポリブチレンテレフタレート)系のハード セグメントとボリエーテル系のソフトセグメントを持っ たポリエステル系エラストマーが用いられる。これは、ポリプロゼレンのように比較的成形温度の高い樹脂から、成形温度の低いポリエチレンまで、租政の組み合せ を変えることなく、ハードセグメントとソフトセグメントの合成分率を調整するだけでビカット軟化点、融点、流出開始温度、溶散粘度をベース樹脂の特性に合わせて 調整できるためである。

【0040】更には、酸化金属系等の無機顔料や合成された有機顔料は、ポリオレフィン系樹脂のような無極性の成形材料よりもポリエステル系エラストマーとの親切性が高いことから、溶酸した後でも多少の混雑力や剪断が作用してもペース樹脂側に顔料が移行し軽く、顔料がキャリア樹脂から離れて分散することも起き難い。この機な熱可塑性エラストマーは既に市販されている多くのグレードから選定可能ではあるが、更に必要な場合は新規合成することもできる。このようにキャリア樹脂を類似った。

適正に選定すれば、ブロー成形性、特にドローダウン性 能を低下させることなく、明瞭な着色模様となる顔料マ スターバッチを製造することができる。

【0041】着色剤マスターバッチ中における熱可塑性 エラストマーの含有量は20~90質量光が好ましく、 40~70質量光が特に好ましい。顔料マスターバッチ に含まれる顔料成分は、5~50質量光が好ましく、1 0~40質量光が特に好ましい。さらに、補色的には染 料なども加えられる。また、必要によりポリオレフィン 系樹脂を70質量光以下加えることにより、マスターバ ッチを製造する際の複雑性向上を図ることができる。

【0042】 本発明のプロー成形誌により模様付成形品を製造する場合、木目模様のバックグラウンド (下地) となるペース色顔料を成形原材料に加えることが好ましい。ペース色顔料を伝のまま加えてもよいが、マスターバッチとして加えることが好ましい。ペース色顔料制の設点または流出開始温度以下で溶解流動するものが好ましく、例えば低密度ボリエチレン、高密度ボリエチレン、終状低密度ボリエチレン、非りプロビレンなどが挙げられる。ペース色顔料マスターバッチの添加量は、成形原材料申1~10質量%とすることが好ましく、1~3質量%が特に好ましい。3質量%が特に好ましい。

【0043】模様発現のための顔村マスターバッチの添加量は、成形原材料中に0.1~5質量%とすることに より、充分に満足し得る木田頭外配が得られる。模様現のための顔科マスターバッチの添加量は、ブロー成形品の用途やベース色顔料の間載力の相違により異なる が 調常の木目割外観製品の場合は、0.3質量%程度 添加することにより充分な本目感が得られる。

【0044】以上のような顔料マスターバッチを用いて一般的なプロー成形を行えば、良好な筋模様が得られる。特に木目調のプロー製品として従来にない明瞭な木目感が得られる。ポリプロピレンのように200℃以上で可塑化する成形温度の高い樹脂では画期的なプロー成形品が得られる。

【0045】しかし、この様全筋複雑においてできる製品、特に板状のような単純形状の製品では模様変化が少なく、単調な框目外観しか得られないという問題がある。これは、着色模様が樹脂の押出し流れに沿って縞ができること、特に流路壁両近くでの剥削力を利用して顔料を伸ばすことから、この原理だけて模様に変化を与えるには限界がある。

【0046】また、この様な教機発現用顔料マスターバッチを用いた場合においても、添加した顔料全てが有効 に成形品表面に出るわけではなく、多くの顔料は押出し 時でも樹脂内部に留まってしまう。このように内部に留 まった顔料は、模様の邪魔にならないようにベース色顔 材で隠蔽されていて有効に使われていないし、内部に高 温度に顔料が存在すると、その部分で衝撃割れや樹脂刻 離等を起す原因ともなる。

【0047] 東には、ダイレクトアキュームレーター (ダイ内アキュームレーター)などアキューム部グロ スヘッド内にある場合は、遅れて入った樹脂部は充分な 加熱時間がないままに、規定樹脂量になった時点でリン グプランジャーで押出されてしまう。その結果、パリソ ン末端部では加熱では向性できらない頂料溜の部もはな る場か、このような部分は外距上昇ましいものではな く、成形品物性も低下することから、成形品面から排除 すべく金型位置を調整しなければならない。尚、サイド アキュームレーターの成形機の場合ではこのような現象 は起き難い。

【0048】このように、前記の特定の熱可塑性エラストマーを含有する熱可塑性樹脂をキャリア樹脂として用いた模様発現用顔料マスターバッチは、従来の顔料マスターバッチは、従来の顔料マスターバッチに比べて格段にブロー成形適性が向上し、着色機様も良好なものとなったが、機能のパリエーションを上げることや前記のような問題点を解決するためには、更に適切なプロー成形手段を加える必要がある。

[0049]まず、伸いが不足して高温度に酸料が留まることがないようにする手段を設けてやる。本模様発現 用顔料マスターバッチのごときは、本来顔料がキャリア 樹脂から離れ郷い性質を持っていることから、顔料を引 き出すことは、キャリア樹脂を引き出すことに他ならない。顔料マスターバッチで化レットが樹脂が添り内面深く で溶験すると、顔料部が装面に到達するにはかなりの流 動距離が必要となる。さらに内部程剪断力が小さいため 変形もし難く、顔料褶りのまま押出され易い。

【0050】これを解消する手段としては、本発明で は、ダイスとコアにより形成される成形ダイス以降の溶 融樹脂に流動抵抗もしくは変形を付与するものである。 具体例としては、ダイスとコアで構成される成形ダイス 内の樹脂流路の溶融樹脂に抵抗を付与する。すなわち、 溶融樹脂流路の流路厚みを一定区間絞ったり、通常より も狭い流路に設計する。このようにすることで、キャリ ア樹脂に鎮断力が大きく作用して変形し易くなり、さら には流路壁面までの距離を縮められて移動距離を少なく できる、絞りや流路を狭める場合は、急激な絞りは急速 な圧力変化が発生してメルトフラクチャーや脈動の原因 となる。これらを防止するために、リングダイスとマン ドレルで構成される樹脂流路から徐々に絞り、緩やかな 絞り勾配とする。なお、流路を狭くした分、押出速度を 遅くしないとメルトフラクチャー等が起きやすくなるの で、通常の押出に比べて遅く押出す。

【0051】他の具体例としては、例えば、ゲイス及び /又はコフの溶離樹脂溶源に凹凸状の山、溝、螺旋、 簡電状、独立した突起などを設けて樹脂の流れを変化さ せたり、キャリア樹脂を直接引っかけたりして変形させ ることが出来る。しかし、急激な流れ変化は好ましくな 【0052】即ち、本模様発現用の顔料マスターバッチ は成形ベース樹脂に比べて流動性が良いため、流動変化 に影響され易く、流れが乱れて分散し易いためである。 清や螺旋は緩やかにすることや、突起状のものは抵抗が 小さくなるように工夫しなければならない。突起などに 顔料を引っかける場合にはウェルド痕が出来ることか ら、突起は成形ダイス部の上流に設けて、下流側ではで きるだけ紋りを設けてウェルド痕を解消する工夫を行

【0053】また、酸化金属のような無機顧料を高濃度に含むキャリア樹脂は、通常の無機動を含まない樹脂に比べて整面での摺りが起き易く整面抵抗が落ちて、キャリア樹脂に剪断力が掛からない場合がある。金属と樹脂には組み合せや金属表面状態で満れ性(密音性)、濡れ性の高い方が整面抵抗が高くなるという特性がある。例えば、ダイス内面が無メッキであるよりもメッキを行った方が樹脂との濡れ性は高くなり、高濃度な顔料を含んだキャリア樹脂も伸ばよ高くな。 持にニッケル、クロムなどのメッキが有がある。逆にダイス内面を荒らして流動抵抗を上げることも可能である。ダイス内面が断熱化するように樹脂酸を塗布してやることも有物である。

[0054] 偏平ダイスなどでは、ダイスからの押出し速度が一定になるようにダイギャンでは調整される。すなわち、コアのネック部の頑状形状とグイリップ部の環状形状を非相似形である場合である。このようなダイネック部からダイ出口迄の到途距離に違いのあるような押出しては、ダイの円周方向で流れ速度差が発生する。この流れ差で直線的な筋が変形されてくる。このようにしてできた筋を板状の金型等に転写する場合などでは、直線結でない模様ができる。

【0055】プロー成形法では多層押出し成形が多く行われている。多層で成形する場合、熱外層を模様発現用 着色剤、すなわち顔料マスターバッチを添加した樹脂層 とし、その内層には顔料を添加しない同系材料とすれば、外層厚みは内部が順数できる程度の厚みですむこと から顔料コストを刺えて成形できる。更には、厚みが暗い分、内部に顔料和が留まることが少なくなって効率的に 模様が出ることから、顔料添加率そのものも低減できる。

【0056】この成形の際には、内層側の押出し速度を 外層側の押出し速度より早くしてやることで、ダイス壁 面と内外層の樹脂外面の両面からの剪断が作用して、単 層で押出すのに比べて、より伸びのある明瞭な筋縞模様 が得られる。この様な多層成形では、ピンチされて殿着 される樹脂が主として内層材となる関係で、顔料の高濃 度部等ビンチ部に噛むことも少なくなり、ピンチオフ後 度の特に強いものが得られる。この場合の最外層と内層 との押出速度の差としては、内層樹脂の押出速度は、外 層樹脂の押出速度の1、1倍以上、好ましくは1、2倍 以上である。

[0057] 本発明の他の製造方法としては、押出されたパリソンを金型で挟持する前に変形を与える製造方法である。パリソンを直接変形きせた場合には確実に直線結でない壊観ができる。パリソンを機能的に乾じったり、引張ったりなるとは比較的単純な仕掛けで行える。例えば、パリソンが撃下してきた下側から挿し棒を入れて行えば可能であるし、下吹き込み等では吹き込み管の動作を利用してパリソンを下釣して変形できる。更に簡単な方法では、パリソンを余分に出して下面に当てたりすることでもパリソンを変形できる。この様な状態でピンチしてプローアップすれば確率な変形と結構接ができる。

【0058】以下、図面に基づいて本発明の模様付プロー成形品の製造方法について詳細に説明する。2014本 時明に係る模様付プロー成形品の製造に用いられるプロー 一成形機の主としてクロスヘッド部分の興略を示す縦断 面図である。図2、図3は同じく成形ダイス(ダイス交 換部)の縦断面図である。図4は、従来例の成形ダイス の縦断面図である。図5は成形ダイスの部分寸法を説明 するための縦断面図である。

【0059】図1のプロー成形用のクロスヘッドは、ヘッド内にアキュームレーターを有する例を示している。図において、1はマンドレル、2はリングダイス、3はヘッド本体部、4は機脂アキュームレーター、5はコアイは成形ダイス(ダイス交換部)、8はリングブランジャー、9は可塑化ユニット、10は落除機脂流路、11は溶熱機脂流動販抗部、12はゲイリップ、13はバリソン、14はダイギャップコントローラーをそれぞれ示す。

【0060】本発明における第一実施例では、図1、及 び図2に示されるように、ヘッド本体部3は、マンドレ い1とリングダイス2によって形成され、可塑化ユニッ ト9で溶液混練された溶液玻樹脂は、クロスヘッドに圧入 されるとともに、リングプランジャー8が上昇し、樹脂 アキュームレーター4に貯えられ、リングプランジャー 8の下降によって環状の溶験樹脂流路10を通過して成 形ダイスに送られる。

【0061】クロスへッドの下部には、コアラとダイス 6からなる成形ゲイス(ダイス交換部)7が、図示しな いボルトやれじ込みなどで楽酸自在に取り付かれている。プロー成形においては、リングブランジャー8によって押出される溶融樹脂は、溶融樹脂流路10を通って ダイリップ12より押し出されてパリンシ13を形成 し、図示しない一対の成形を型に挟持され、パリソン1 3内への気体の吹込によって、パリソンは域形され、冷 却後に金型を開いて模様付ブロー成形品が製造されるよ うになっている。

【0062】溶験樹脂流路10は、リングダイス2及び ダイス6とマンドレル10及び上下可動なコア5からな っている。パリソン13の厚みはダイギャップコントローラー14によってコア5を上下させてダイス出口のダイリップ12の幅を調整して行う。ダイリップ12を除いて大きな樹脂抵抗となるような部位は設けられていない。

【0063】このような構造部を運過する着色剤マスターバッチ(B)の溶酸物(以下顔料部と呼は)は、ダイリップ12に到途する以前に受面側に発行できれば充分に引き伸ばされているが、内部に込んだ顔料部がある場合はダイリップ部12に到達して流路が狭まるまで引き伸ばされない。ダイリップ12に到達してダイス壁面に押出されたこの顔料部は大きる新聞力を受けて変形を始めるが、剪断を受ける距離が知いため充分引き伸ばされない。ないままにパリソン表面に剥ぎ出された状態で押出される。このような顔料部は樹脂からはみ出した顔料自体も観察され、ブローアップ時には延伸しないでパンクする場合もある。

【0064】図2は、樹脂流路に絞り抵抗を設けた成形 ダイス (ダイス交換部) の縦断面図である。すなわち、 図1を基に説明した高濃度で押出される顔料部を、ダイ リップ12に到達する以前から壁面側に押出しすべく、 溶融樹脂に抵抗部となるようにダイス6aとコア5との 流路幅をダイリップ方向に向けて少しずつ絞るように し、コアネック部5bを絞り抵抗部とした例を示す。 【0065】急激な絞りは溶融樹脂の剪断記憶効果によ りパリソンを安定して押し出すことが困難となる。した がって、成形ダイス部に流入する上流側から緩やかに設 けることがよい。このように流路幅に勾配を付けること で、急激な流れ変化を与えずに、顔料部に作用する剪断 力を強くしていくことができる。この際、あまりに狭い 流路を長くし過ぎると顔料部が横方向に変形し過ぎて、 良好な筋模様の形成が困難になる場合がある。通常、ダ イリップ12の入り口手前で顔料マスターバッチのペレ ットサイズの1~5倍に絞ることが適当である。

【0066】図3は、他の絞り抵抗部の成形ダイスを示すものであり、絞りの変化をなだらかに形成した例を示す。すなわち、図2の場合よりも絞りがなだらかであるとともに、狭い流路の長さを短くしてあり、よりすぐれた成形ダイスである。

【0067】図4は、一般の成形ダイスであり、このものを用いたものであっても、着色剤マスターバッチの選択によっては、十分実用的な模様の付与は可能であるが、成形条件の制御、成形条件幅が狭くなるとともに、十分な模様発現ができにくい場合がある。

【0068】溶焼樹脂に抵抗を付与する他の例として は、図4の一般の成形ダイスにおいて、コアら及び/又 はダイス6、好ましくはダイス6の表面に凹凸状の山、 溝、螺旋、柵歯状あるいは独立した突起などを少なくと も1種設けることができる。この例は、内部にある顔料 都を強制的に壁面側に引き出したり、凸部で出来たウェ ルド部に顔料を挟んで筋を付けたりするのに効果があ z

【0069】取り付ける凸部が電動の大きな抵抗となる と顔料が分散して模様に乱れが出場いことから、大きな 樹脂の流動抵抗にならずに顔料を引っかける精造とす る。樹脂の流乱方向に並行する裏形状の備歯構造が最も 抵抗が小さい。凸部の加工は切り込みでも部品の埋め込 みでも、パーツ別は1.アメジトが参り、て様むかい、

【00701凸部を樹脂が通過するとウェルドが出来るので、下流でウェルドを解消できるように凸部などは出来るだけ上流部であるダイス6aに設け、下流側である6bにはできる限り絞りを入れて圧力を高くすることが好ましい。この絞り部としての絞り部の形状は、環状全体としても、部分的としても構わない。このような凹凸などの形成は、前記図2、図3の場合と組み合わせて形成さまたとの始ず師である。

(1) (1) 他の具体例としては、コアラを先端側で縮小して、溶融樹脂に抵抗を付与する形態であるコンバージグイス形状とするものである。この場合は、成形グスの先端部が中間部よりも較られることから、樹脂の圧力がより上昇、高密度化することになり、ウエルド痕の修復、解消がより確実になる。また、成形グイス先端の対り上や絞り角を大きくとると、樹脂の剪断記憶効果で、パリソンの折り畳み現象(フレアー現象)が起きる。この現象が大きいとパリソンが不安定になるが、ある程度のフレアーであれば、筋を変形させる効果があり、直線的縞模様でない変形縞模様の発現などが期待できる。

[0072]また、一般の成形ダイスが溶験樹脂の流れ 方向で環状の樹脂流路径が相段形に変化してダイリップ にいたるのに対して、他の例は以下のごとくである。す すなわち、少なくともコアちりとダイス6 bの部分と、コ アち。とダイス6 cの部分の下端部、すなわち、コアネ ックの環状形状とダイリップ部の環状形状を非相似形と したものである。

【0073】例えば、ダイリップ部の環状形状が楕円となるようにした偏平ダイ等である。このようなダイリップ部を通過して押出されるパリソンであっても、出口名部の押出し速度は同一になるように設計される。このように偏平なパリソンを押出すダイでは、円周方向でも速度成分が発生しており、この結果、押出されたパリソンの着色模様が外周方向で変化して、着色筋の隔や間隔に違いがでる。このような偏平ダイスは、幅広の板状の成形に用いられることが多く、板状成形品であっても変化のある模様が作られ、特に木目関外級に違する。

【0074】以上、コアとダイス部の溶験流動樹脂に抵抗を付与して綿模様を安定、明瞭化したり、模様に変化を与える手段について、具体的な手段を例示して述べてきた。これらの方法以外であっても、本発明で不可欠な顔料マスターバッチ(B)を添加する場合には、木目調

外観などの着色模様を出すプロー成形法であれば多くの 手段が考案可能であるし、ここに示した例はその一部を 示しているに過ぎない。

【0075】本発明で得られる模様付ブロー成形品は、 ブロー成形が可能であれば、その形状は任意であり、容 器状から板状、各種形状までその用途に基づいて任意の ものが製造できる。また、成形品の表面には、木目模様 を始めとする種々の棋様が良好に形成されているので、 改めて途装などの表面処理などの二次加工することなく 製品化でき、各種用途に用いられる成形品として極めて 好道である。

【0076】たとえば、洗剤、化粧品、薬品、クーラー ボックスなどの容器類、植木鉢、プランターなどの園芸 用品、机の天板、ベッド天板・底板、サイドボード、棚 類、収納箱、テーブルなどの家具類、天井板、間仕切 板、床板、窓枠、ドア、ベンチ、肘掛け、手摺り、把 手, 洗面化粧台の扉, 風呂蓋, 風呂側板, 便座、シャワ ーヘッド、バスカウンター、浴室壁などの建材およびサ ニタリー製品、エアースポイラー、ドア、バンパー、サ ンルーフ, インストルメントパネル, アームレスト, ヘ ッドレスト、ホイールキャップ、コンソールボックス、 グローブボックス、トランクボードなどの自動車部品、 コンテナ、楽器ケース、アタッシュケース、プリンタ、 複写機、エアコン、テレビ台などの運搬用品や家電製品 ハウジングなど、サーフボード、ウインドサーフィン、 スノーボード、屋外テーブル、キャンプ用品、遊具など のスポーツ・レジャー用品などを例示できる。 [0077]

【実施例】以下具体的な成形実験例を示すが、これらの 例に何ら制限されるものではない。

【0078】成形実験1

【0079】プロー成形機として、(株)日本製鋼所製のV8型プロー成形機(リングプランジャー式アキュムレータ方式)を用いた。図2、図3、図4に示す成形用サイスを用い、1、8リットルの儒平角型ボトル成形金型を用いてプロー成形して、模様付プロー成形品を製造

した。

【0080】なお、各成形ダイスの特長は、以下の通り である。なお、各部の寸法を図5の符号に対応して示

2: a > b, c - b = 6 mm, d = e = 10 mm3: a = b, c - b = 6 mm, d = 10 mm, e = 5

図4: a=b, c-b=10 mm, d=e=10 mm 成形条件は、押出機シリンダー温度:180~210 ℃、ヘッド本体部及び成形ダイス温度:220℃、押出 し量220グラムであった。その結果、図2、図3、図 4共に織は明瞭であったが、図4では高濃度の顔料部がパリン末端に発生し、一部は成形品にまで含まれた。図2は高濃度の顔料部は少なくなり、成形品に含まれる高温度顔料部はないが、統分手子乱九気味で、一部は顔料が成形品表面に浮き出ていた。図3については、高濃度の顔料部もなく、続も明瞭で伸びも良く、木目調感が最も良かった。

【0081】成形例2

二層ブロー成形機を用い、外層成形材料として、成形例 1で用いた成形原材料を用い、内層としてベース樹脂の ポリプロビレンを用いた。パリソンの層比(内装/外層 = 2であり、流量比1.2とした。得られたボトルは、 明瞭に経緯を作り、伸び不足も起きなかった。

【0082】成形例3

成形例1において、図4の収形ゲイスを用いて、ゲイリップのギャッ丁量を同じにして押出し量を240グラムまで増やして、パリソンが吹き出しピン口に当たるまでパリソンを長くして変形を与え、アリブローなど行わずにブローアップした。これを連続20ショット行った。結果、若干のバリが金型からはみ出す形で製品は取り出されたが、不良となる製品はできなかった。全ての製品に波状の綿模様が発生し、直接模様の木目側外観に比べ、格段に変化のある外側型品が得られた。

[0083]

【発明の効果】本発明によれば、一般的なブロー成形条件において成形しても、木目調などの模様が明確に発現

すると共に、溶機制態への流動体抵の付与の制御が容易 である。また、流動抵抗の付与条件をクロスへ、ドのタ イス本体部でなく、ダイス交換部の仕掛けで行うもので あり、多様な模様への対応が容易であると共に、経費も かからない。特に、特定の着色剤でスターバッチとベース 関節の組み合わせからなる皮形の板料を用いる場合に は、若干の成形手段を組み合わせることでさらに優れた 木目模様など模様が現にすぐれたプロー成形品が製造で きる。また、金型挟持前のバリントで変形を与えるとい う簡単な操作でも優れた模様の発現が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の棋様付ブロー成形品の製造方法に用いられるブロー成形機の、主要部であるクロスヘッド部分の概略を示す縦断面図である。

【図2】本発明の成形ダイス(ダイス交換部)の級断面 図である。

【図3】本発明の成形ダイス(ダイス交換部)の縦断面 図である。

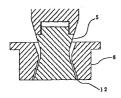
【図4】従来例の成形ダイス(ダイス交換部)の縦断面 図である。

【図5】成形ダイスの部分寸法を説明するための縦断面 概念図である。

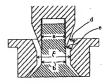
【符号の説明】

- 1:マンドレル
- 2:リングダイス
- 3:ヘッド本体部4:樹脂アキュームレーター
- 5:27
- 6:ダイス
- 7:成形ダイス(ダイス交換部)
- 8:リングプランジャー
- 9: 可塑化ユニット
- 10:溶融樹脂流路
- 11:溶融樹脂流動抵抗部
- 12:ダイリップ
- 13:パリソン
- 14:ダイギャップコントローラー

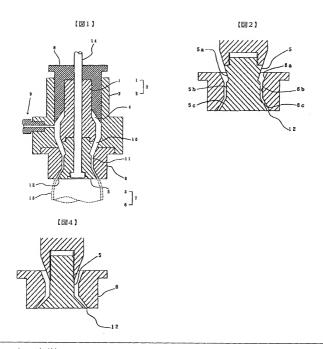
[図3]



【図5】



(11) #2002-96376 (P2002-963JL



フロントページの続き

(51)Int.Cl.7 識別記号		テーマコード(参考)
C08J 5/00	C08J 5/00	, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,
C08L 101/00	C 0 8 L 101/00	
// B29K 101:12	B 2 9 K 101:12	
B29L 7:00	B29L 7:00	
31:44	31:44	

Fターム(参考) 4F070 AA06 AA13 AA15 AA18 AA47 AA71 AB08 AB09 AB11 AB16

AE04 FA17 FB03

4F071 AA01 AA02 AA10 AA84 AA85 AA88 AE09 AH03 AH07 AH19

BB13 BC04 BC09

4F208 AC08 AF08 AF09 AJ09 LA01 LB01 LD16 LG06 LG22 LG26

LH17 LH18

4J002 BB012 BB021 BB032 BB052

BB111 BB122 BC031 BC061

BD041 BN141 BN151 CF002

CF061 CF071 CF081 CF102

CG001 CK022 CL001 CL002 FD010 FD096 GC00 GL00

NAA

GN00